

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
NATIONAL BOARD OF PATENTS AND REGISTRATION

Helsinki 8.9.2000

PCT/FI 00 / 00581

RECD 02 OCT 2000

WIPO PCT

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT



Hakija
Applicant

OMG Kokkola Chemicals Oy
Kokkola

Patenttihakemus nro
Patent application no

991478

Tekemispäivä
Filing date

29.06.1999

Kansainvälinen luokka
International class

C01G

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä korkean tilavuuspainon ja suuren partikkelikoon omaavan
kobolttihydroksidin tai kobolttimetalliseoshydroksidin valmistamiseksi
ja menetelmällä saatu tuote"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä
patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä,
patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the
description, claims, abstract and drawings originally filed with the
Finnish Patent Office.

Eija Solja

Eija Solja
Apulaistarkastaja

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17 1(a) OR (b)

Maksu 300,- mk
Fee 300,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A
P.O.Box 1160
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5328
Telefax: + 358 9 6939 5328

Menetelmä korkean tilavuuspainon ja suuren partikkelikoon omaavan koboltti-hydroksidin tai kobolttimetalliseoshydroksidin valmistamiseksi ja menetelmällä saatu tuote

- 5 Keksintö koskee menetelmää korkean tilavuuspainon ja suuren partikkelikoon omaavan kobolttihydroksidin tai koboltin ja jonkin muun metallin seoshydroksidin valmistamiseksi. Keksintö koskee myös tällä menetelmällä aikaansaattua tuotetta.

- 10 Kobolttihydroksidia käytetään monissa sovellutuksissa, esimerkiksi elektroniikka-teollisuudessa lisäaineena ladattavissa NiMH- ja NiCd-akuissa. Lisäksi se soveltuu käytettäväksi oksidituotteiden, kuten LiCoO_2 ja LiCoMO_2 , valmistuksessa prekursoriina (M tarkoittaa metallia). Kobolttihydroksidia käytetään myös katalyyttinä tai prekursorina katalyyttituotannossa. Edellä mainittuihin tarkoituksiin soveltuu käytettäväksi myöskin hydroksidituote, jossa koboltin ohella on jotain muuta metallia, kuten nikkeliä, mangaania, mangnesiumia tai alumiinia.

- 15 Alalla tunnetaan monia menetelmiä kobolttihydroksidin valmistamiseksi. US-patentin 5 057 299 mukaisessa menetelmässä kobolttihydroksidia valmistetaan yhdistämällä koboltti-ioni kompleksoivan aineen kanssa, jolloin muodostuu vesiliukoinen koboltikompleksi. Tähän lisätään hydroksidi-onia ja seosta kuumennetaan ja pidetään hydrotermaalisissa olosuhteissa, kunnes kobolttihydroksidi saostuu. Tämän US-patentin menetelmällä partikkelikoko saadaan kasvamaan korkeampia lämpötiloja käytettäessä. Partikkelikokoa voidaan patentin mukaisella menetelmällä lämpötilan avulla säätää kuitenkin vain välillä noin 0,05-0,5 μm .

- 25 Akkuteollisuuden sovellutuksissa NiCd- ja NiMH-akuilta vaaditaan hyvää kapasiteettia. Kapasiteettia voidaan nostaa käyttämällä akkujen lisäaineena kobolttihydroksidia, jonka tilavuuspaino on mahdollisimman korkea. Lisäksi oksidituotteiden valmistuksessa on tärkeää, että käytetyllä kobolttihydroksilla on alhainen ominaispinta-ala ja korkea tilavuuspaino. Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä, jolla voidaan valmistaa suuren partikkelikoon omaavia kobolttihydroksidi-partikkeleita tai koboltin ja jonkin muun metallin seoshydroksidipartikkeleita helposti kontrolloitavalla menetelmällä. Tarkoituksena on saada aikaan kobolttihydroksidipartikkeleita tai koboltin ja jonkin muun metallin seoshydroksidipartikkeleita, joiden partikkelikoko on yli 1 μm , edullisesti yli 3 μm . Tämä on keksinnön mukaisesti saatu aikaan siten kuin on esitetty oheisissa patenttivaatimuksissa.

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan valmistaa paitsi kobolttihiydroksidia myös koboltin ja jonkin muun metallin tai metalleiden seoshihydroksidia. Muina metalleina voidaan käyttää esimerkiksi nikkeliä, mangaania, magnesiumia tai alumiinia tai näiden seoksia käyttötarkoituksen mukaan.

- 5 Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään lähtöaineena koboltin tai koboltin ja seosmetallien vesipitoisia suolaliuoksia sulfaatin, nitraatin tai kloridin muodossa. Liuoksen konsentraatio voi vaihdella välillä 10-120 g/l kokonaismetallipitoisuuden suhteen laskettuna.

- 10 Tähän metallisuolaliuokseen lisätään sellaista kompleksinmuodostaja-ainetta, joka muodostaa ammoniumkompleksin metalli-ionin kanssa. Kompleksinmuodostaja-aine voi olla ammoniumsulfaattia, vesipitoista ammoniakkia tai jokin muu ammoniumionilähde. Periaatteessa kompleksinmuodostaja-aine voi olla myös jotain muuta metallin kanssa kompleksin muodostavaa ainetta, kuten esimerkiksi EDTA:ta. Esillä olevassa keksinnössä ammoniumioni on kuitenkin havaittu hyväksi kompleksinmuodostaja-aineeksi sen halpuuden ja hyvien kompleksinmuodostusominaisuuksiensa takia. Reaktoriin syötettävän ammoniumkompleksinmuodostaja-aineen ja metallin välinen moolisuhde on edullisesti noin 0,5-3, edullisimmin noin 1,5-2,0. Reaktio suoritetaan alkalisisissa olosuhteissa ja pH:n säätämiseen käytetään edullisesti NaOH:ia. Edullinen pH-arvo on välillä 10-13, edullisimmillaan pH on välillä 11,2-12,0. Reaktio suoritetaan lämpötilassa noin 40-90 °C, edullisesti lämpötilassa noin 70 °C. Keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan kobolttihiydroksidia, jonka tilavuuspaino on noin 0,5-2,2 g/cm³, partikkelikoko yli noin 1 µm, tyypillisesti noin 1-20 µm ja ominaispinta-ala noin 0,5-20 m²/g.

- 25 Keksinnön mukaisella menetelmällä saadut partikkelit ovat muodoltaan heksagonaalisia levymäisiä kobolttihiydroksidipartikkeleita. Keksinnön yhteydessä havaittiin, että kloridiliuoksilla saadaan paksumpia hiukkasia kuin sulfaattipohjaisilla liuoksilla, kun muut reaktio-olosuhteet pidetään samoina. Paksumpien hiukkasten katsotaan soveltuvan paremmin esimerkiksi litiumkobolttioksidin valmistukseen.

- 30 Keksinnön mukaisessa menetelmässä kobolttihiydroksidin partikkelikokoa voidaan säätää ammoniumionin ja koboltti-ionin moolisuhteen avulla ja käytetyn pH:n avulla. Kuvassa 1 on esitetty partikkelikoon muutos pH:n funktiona erilaisilla NH₃-ioni/Co-suhteilla. Kuvasta nähdään, että pH:n nostaminen pienentää partikkelikokoa, ja että mitä korkeampi on NH₃-ioni/Co-suhde sitä merkittävämpi vaikutus pH:lla on partikkelikokoon.

- Seuraavassa keksintöä on valaistu esimerkkien avulla. Esimerkeissä 1-3 on menetelmä suoritettu vertailuna ilman kompleksinmuodostusta ammoniumionin kanssa. Esimerkeissä 4-6 on kuvattu keksinnön mukainen menetelmä, jossa muodostetaan ammoniumkompleksi koboltin kanssa. Esimerkissä 7 on kuvattu keksinnön mukainen menetelmä, jossa on käytetty koboltin lisäksi nikkeliä. Esimerkeissä on reaktiolämpötilana käytetty 70 °C.

Vertailuesimerkki 1

- 10 CoCl_2 :n vesiliuosta (30 g/l Co) syötettiin jatkuvasti ensimmäiseen reaktoriin. pH pidettiin vakioarvossa 11,8-12,0 lisäämällä natriumhydroksidiliuosta. Ensimmäisen reaktorin ylivirtaus johdettiin toiseen reaktoriin, jossa virtaukseen lisättiin natriumhydroksidia siten, että pH oli 13,5. Toisen reaktorin ylivirtaus suodatettiin ja pestiin vedellä. Pesty $\text{Co}(\text{OH})_2$ -kakku kuivattiin.

- 15 Kuivatun $\text{Co}(\text{OH})_2$:n keskimääräinen partikkelikoko D50 oli 0,9 μm mitattuna Malvern Mastersizer -partikkelikokoanalyysaattorilla (mittaus suoritettiin laserdiffraktiolla vesipitoisesta $\text{Co}(\text{OH})_2$ -lietteestä). Tilavuuspaino oli 0,5 g/cm^3 (ASTM B527-93). Ominaispinta-ala (BET ASTM D4567-86) oli 30 m^2/g .

Vertailuesimerkki 2

- 20 CoCl_2 :n vesiliuosta (30 g/l Co) syötettiin jatkuvasti ensimmäiseen reaktoriin. pH pidettiin vakioarvossa 11,6-11,8 lisäämällä natriumhydroksidiliuosta. Ensimmäisen reaktorin ylivirtaus johdettiin toiseen reaktoriin, jossa virtaukseen lisättiin natriumhydroksidia siten, että pH oli 13,5. Toisen reaktorin ylivirtaus suodatettiin ja pestiin vedellä. Pesty $\text{Co}(\text{OH})_2$ -kakku kuivattiin.

- 25 Kuivatun $\text{Co}(\text{OH})_2$:n keskimääräinen partikkelikoko D50 oli 1,1 μm mitattuna Malvern Mastersizer -partikkelikokoanalyysaattorilla (mittaus suoritettiin laserdiffraktiolla vesipitoisesta $\text{Co}(\text{OH})_2$ -lietteestä). Tilavuuspaino oli 0,7 g/cm^3 (ASTM B527-93). Ominaispinta-ala (BET ASTM D4567-86) oli 29 m^2/g .

Vertailuesimerkki 3

- 30 CoCl_2 :n vesiliuosta (30 g/l Co) syötettiin jatkuvasti ensimmäiseen reaktoriin. pH pidettiin vakioarvossa 11,2-11,4 lisäämällä natriumhydroksidiliuosta. Ensimmäisen reaktorin ylivirtaus johdettiin toiseen reaktoriin, jossa virtaukseen lisättiin natriumhydroksidia siten, että pH oli 13,5. Toisen reaktorin ylivirtaus suodatettiin ja pestiin vedellä. Pesty $\text{Co}(\text{OH})_2$ -kakku kuivattiin.

Kuivatun $\text{Co}(\text{OH})_2$:n keskimääräinen partikkelikoko D50 oli $1,9 \mu\text{m}$ mitattuna Malvern Mastersizer -partikkelikokoanalysaattorilla (mittaus suoritettiin laserdiffraktiolla vesipitoisesta $\text{Co}(\text{OH})_2$ -lietteestä). Tilavuuspaino oli $0,6 \text{ g/cm}^3$ (ASTM B527-93). Ominaispinta-ala (BET ASTM D4567-86) oli $35 \text{ m}^2/\text{g}$.

5 Esimerkki 4

CoCl_2 :n vesiliuosta (30 g/l Co) syötettiin jatkuvasti ensimmäiseen reaktoriin, jossa oli ammoniakkin vesiliuosta siten, että metallin moolisuhde ammoniumiin oli 2. pH pidettiin vakioarvossa 11,8-12,0 lisäämällä natriumhydroksidiliuosta. Ensimmäisen reaktorin ylivirtaus johdettiin toiseen reaktoriin, jossa virtaukseen lisättiin natriumhydroksidia siten, että pH oli 13,5. Toisen reaktorin ylivirtaus suodatettiin ja pestiin vedellä. Pesty $\text{Co}(\text{OH})_2$ -kakku kuivattiin.

Kuivatun $\text{Co}(\text{OH})_2$:n keskimääräinen partikkelikoko D50 oli $1,8 \mu\text{m}$ mitattuna Malvern Mastersizer -partikkelikokoanalysaattorilla (mittaus suoritettiin laserdiffraktiolla vesipitoisesta $\text{Co}(\text{OH})_2$ -lietteestä). Tilavuuspaino oli $0,7 \text{ g/cm}^3$ (ASTM B527-93). Ominaispinta-ala (BET ASTM D4567-86) oli $5,8 \text{ m}^2/\text{g}$.

Esimerkki 5

CoCl_2 :n vesiliuosta (30 g/l Co) syötettiin jatkuvasti ensimmäiseen reaktoriin, jossa oli ammoniakkin vesiliuosta siten, että metallin moolisuhde ammoniumiin oli 2. pH pidettiin vakioarvossa 11,6-11,8 lisäämällä natriumhydroksidiliuosta. Ensimmäisen reaktorin ylivirtaus johdettiin toiseen reaktoriin, jossa virtaukseen lisättiin natriumhydroksidia siten, että pH oli 13,5. Toisen reaktorin ylivirtaus suodatettiin ja pestiin vedellä. Pesty $\text{Co}(\text{OH})_2$ -kakku kuivattiin.

Kuivatun $\text{Co}(\text{OH})_2$:n keskimääräinen partikkelikoko D50 oli $3,9 \mu\text{m}$ mitattuna Malvern Mastersizer -partikkelikokoanalysaattorilla (mittaus suoritettiin laserdiffraktiolla vesipitoisesta $\text{Co}(\text{OH})_2$ -lietteestä). Tilavuuspaino oli $1,2 \text{ g/cm}^3$ (ASTM B527-93). Ominaispinta-ala (BET ASTM D4567-86) oli $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Esimerkki 6

CoCl_2 :n vesiliuosta (30 g/l Co) syötettiin jatkuvasti ensimmäiseen reaktoriin, jossa oli ammoniakkin vesiliuosta siten, että metallin moolisuhde ammoniumiin oli 2. pH pidettiin vakioarvossa 11,2-11,4 lisäämällä natriumhydroksidiliuosta. Ensimmäisen reaktorin ylivirtaus johdettiin toiseen reaktoriin, jossa virtaukseen lisättiin natrium-

hydroksidia siten, että pH oli 13,5. Toisen reaktorin ylivirtaus suodatettiin ja pestiin vedellä. Pesty $\text{Co}(\text{OH})_2$ -kakku kuivattiin.

- 5 Kuivatun $\text{Co}(\text{OH})_2$:n keskimääräinen partikkelikoko D50 oli $7,4 \mu\text{m}$ mitattuna Malvern Mastersizer -partikkelikokoanalyysaattorilla (mittaus suoritettiin laserdiffraktiolla vesipitoisesta $\text{Co}(\text{OH})_2$ -lietteestä). Tilavuuspaino oli $1,7 \text{ g/cm}^3$ (ASTM B527-93). Ominaispinta-ala (BET ASTM D4567-86) oli $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$.

Esimerkki 7

- 10 Valmistettiin seosmetallisuolaliuos sisältäen CoCl_2 - ja NiCl_2 -liuoksia (30 g/l Co ja 8 g/l Ni). Liuosta syötettiin jatkuvasti ensimmäiseen reaktoriin, jossa oli ammoniakkin vesiliuosta siten, että metallin moolisuhde ammoniumiin oli 2. pH pidettiin vakioarvossa 11,2-11,4 lisäämällä natriumhydroksidiliuosta. Ensimmäisen reaktorin ylivirtaus johdettiin toiseen reaktoriin, jossa virtaukseen lisättiin natriumhydroksidia siten, että pH oli 13,5. Toisen reaktorin ylivirtaus suodatettiin ja pestiin vedellä. Pesty kakku kuivattiin.
- 15 Kemiaallinen analyysi osoitti, että seosmetallihydroksidia oli saostunut. Kuivatun $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}(\text{OH})_2$:n keskimääräinen partikkelikoko D50 oli $6,9 \mu\text{m}$ mitattuna Malvern Mastersizer -partikkelikokoanalyysaattorilla (mittaus suoritettiin laserdiffraktiolla vesipitoisesta lietteestä). Tilavuuspaino oli $1,6 \text{ g/cm}^3$ (ASTM B527-93). Ominaispinta-ala (BET ASTM D4567-86) oli $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 20 Vertailun helpottamiseksi alla on esitetty taulukon muodossa edellä kuvattujen esimerkkien tuotteiden fysikaaliset ominaisuudet. Taulukossa on lisäksi esitetty tuotteiden kidekoko mitattuna röntgendiffraktiometrillä.

Taulukko 1

Esimerkki	Saostus-pH	Kompleksin muodostus- aine	Keskimää- räinen par- tikkelikoko (μm)	Tilavuus- paino (g/cm^3)	Ominais- pinta-ala (m^2/g)	XRD (001) (nm)	XRD (101) (nm)
Vertailu- esimerkki 1	11,8-12,0	ei mitään	0,9	0,5	30	23	27
Vertailu- esimerkki 2	11,6-11,8	ei mitään	1,1	0,7	29	26	30
Vertailu- esimerkki 3	11,2-11,4	ei mitään	1,9	0,6	35	27	32
Esimerkki 4	11,8-12,0	NH_3 -ioni	1,8	0,7	5,8	50	49
Esimerkki 5	11,6-11,8	NH_3 -ioni	3,9	1,2	2,6	56	56
Esimerkki 6	11,2-11,4	NH_3 -ioni	7,4	1,7	1,8	61	64
Esimerkki 7	11,2-11,4	NH_3 -ioni	6,9	1,6	3,2	59	57

5 Taulukosta voidaan nähdä, että käytettäessä kompleksinmuodostaja-aineena ammoniumionia, saatiin tuotteelle suurempi partikkelikoko ja tilavuuspaino kuin ilman kompleksinmuodostajaa. Poikkeuksena oli esimerkin 4 tuote, jonka partikkelikoko ja tilavuuspaino vastasivat suunnilleen vertailuesimerkkien tuotteiden partikkelikokoa ja tilavuuspainoa. Tosin tälläkin tuotteella ominaispinta-ala ja kidekoko vastasivat esimerkkien 5-7 tuotteiden arvoja.

10 Edellä on esitetty eräitä keksinnön sovelluksia. Keksintöä luonnollisesti ei rajoiteta edellä esitettyihin esimerkkeihin, vaan keksinnön mukaista periaatetta voidaan muunnella patenttivaatimusten suoja-alan puitteissa.

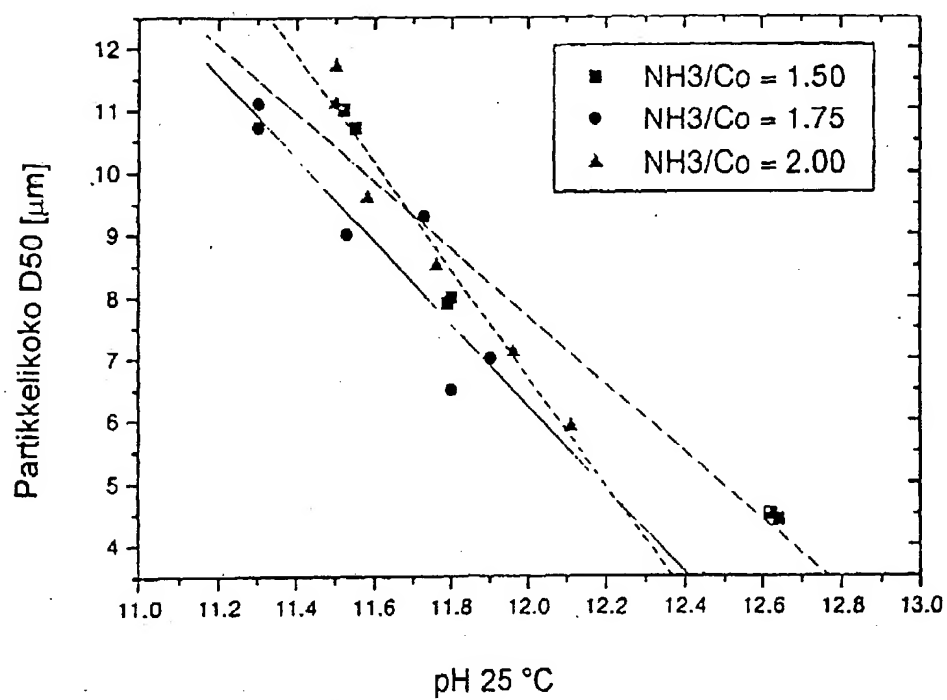
Patenttivaatimukset

1. Menetelmä korkean tilavuuspainon ja suuren partikkelikoon omaavan koboltti-hydroksidin tai koboltin ja jonkin muun metallin seoshydroksidin valmistamiseksi, jossa koboltin vesipitoiseen suolaliuokseen tai koboltin ja jonkin muun metallin seoksen vesipitoiseen suolaliuokseen lisätään alkalisissa olosuhteissa kompleksinmuodostaja-ainetta ja hydroksidi-onia metallihydroksidin muodostamiseksi, tunnettu siitä, että kompleksinmuodostaja-aine valitaan siten, että se muodostaa ammoniumkompleksin metalli-ionin kanssa, kompleksinmuodostaja-aineen ja metallin välinen moolisuhde on noin 0,5-3, ja pH säädetään välille 10-13.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pH säädetään välille 11,2-12,0.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että koboltin tai koboltin ja jonkin muun metallin seoksen suolaliuos on sulfaatin, nitraatin tai kloridin muodossa.
- 15 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että suolaliuoksen konsentraatio on välillä 10 ja 120 g/l kokonaismetallipitoisuuden suhteen laskettuna.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kompleksinmuodostaja-aine on ammoniumsulfaattia tai vesipitoista ammoniakkia.
- 20 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kompleksinmuodostaja-aineen ja metallin välinen moolisuhde on noin 1,5-2.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pH:n säätämiseen käytetään NaOH:ia.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reaktio suoritetaan lämpötilassa noin 40-90 °C.
- 25 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reaktio suoritetaan lämpötilassa noin 70 °C.
10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että muina metalleina käytetään nikkeliä, mangaania, magnesiumia tai alumiinia tai näiden seoksia.

11. Kobolttihydroksidi tai koboltin ja jonkin muun metallin muodostama seoshydroksidi, tunnettu siitä, että sen tilavuuspaino on noin $0,5-2,2 \text{ g/cm}^3$, partikkelikoko yli noin $1 \text{ }\mu\text{m}$, tyypillisesti noin $1-20 \text{ }\mu\text{m}$ ja omiaispinta-ala noin $0,5-20 \text{ m}^2/\text{g}$.
12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen kobolttihydroksidi tai koboltin ja jonkin muun metallin muodostama seoshydroksidi, tunnettu siitä, että muu metalli on nikkeli, mangaani, magnesium tai alumiini tai näiden seos.
13. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukainen kobolttihydroksidi tai koboltin ja jonkin muun metallin muodostama seoshydroksidi, tunnettu siitä, että se on valmistettu jollain patenttivaatimusten 1-10 mukaisella menetelmällä.

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää korkean tilavuuspainon ja suuren partikkelikoon omaavan kobolttihydroksidin tai koboltin ja jonkin muun metallin seoshydroksidin valmistamiseksi, jossa koboltin vesipitoiseen suolaliuokseen tai koboltin ja jonkin muun metallin seoksen vesipitoiseen suolaliuokseen lisätään alkalisissa olosuhteissa kompleksinmuodostaja-ainetta ja hydroksidi-onia metallihydroksidin muodostamiseksi. Menetelmässä kompleksinmuodostaja-aine valitaan siten, että se muodostaa ammoniumkompleksin metalli-ionin kanssa. Kompleksinmuodostaja-aineen ja metallin välinen moolisuhde on noin 0,5-3, ja pH säädetään välille 10-13.



Kuva 1

